

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Minoru TAKAYA, et al.

GAU:

EXAMINER:

SERIAL NO: New Application

FILED: HEREWITH

FOR: COMPOSITE MAGNETIC MATERIAL AND MAGNETIC MOLDING MATERIAL, MAGNETIC POWDER, COMPRESSION MOLDING MATERIAL, AND MAGNETIC PAINT USING THE COMPOSITE MAGNETIC MATERIAL, COMPOSITE DIELECTRIC MATERIAL AND MOLDING MATERIAL, POWDER COMPRESSION MOLDING MATERIAL, PAINT, PREPREG, AND SUBSTRATE USING THE COMPOSITE DIELECTRIC MATERIAL, AND ELECTRONIC PART

862 U.S. PTO
09/749800
12/28/00

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

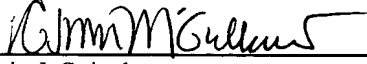
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-128283	April 27, 2000
Japan	2000-128291	April 27, 2000
Japan	2000-158062	May 29, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Marvin J. Spivak
Registration No. 24,913
C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

F066205

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Jc862 U.S. PTO
09/749800

12/28/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 4月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-128283

出 願 人

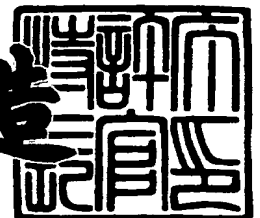
Applicant(s):

ティーディーケイ株式会社

2000年 9月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3078837

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P01470
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 H01G 4/06
 H01G 4/30
 H01C 7/00
 H01L 23/00
 H01L 41/00
 H03H 7/30
 H05K 1/03
 H05K 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ
 イ株式会社内

【フリガナ】 タヂ ミル

【氏名】 高谷 稔

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ
 イ株式会社内

【フリガナ】 アチ ヨシアキ

【氏名】 赤地 義昭

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ
 イ株式会社内

【フリガナ】 コヱ ケヒサシ

【氏名】 小更 恆

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081569

【弁理士】

【氏名又は名称】 若田 勝一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042907

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合誘電体材料とこれを用いた成形材料、圧粉成形粉末材料、塗料、プリプレグおよび基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、ほぼ球形の金属粒子の表面全部あるいは一部を、誘電体層により被覆し、該被覆粒子を 1 種類以上樹脂中に分散してなる

ことを特徴とする複合誘電体材料。

【請求項 2】 請求項 1 の複合誘電体材料において、前記誘電体層の厚みが $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ である

ことを特徴とする複合誘電体材料。

【請求項 3】 請求項 1 の複合誘電体材料において、前記被覆金属粒子を $30 \sim 98 \text{wt}\%$ 樹脂中に混合してなる

ことを特徴とする複合誘電体材料。

【請求項 4】 請求項 1 から 3 までのいずれかの複合誘電体材料において、前記金属粒子が、銀、金、白金、パラジウム、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、モリブデン、タングステンもしくはこれらの合金あるいはこれの金属または合金のうちの一つ以上のものからなる

ことを特徴とする複合誘電体材料。

【請求項 5】 請求項 1 から 4 までのいずれかの複合誘電体材料において、前記誘電体層が、前記樹脂の誘電率より高い誘電率を有する酸化物誘電体からなる

ことを特徴とする複合誘電体材料。

【請求項 6】 請求項 1 から 5 までのいずれかの複合誘電体材料を用いて構成される

ことを特徴とする成形材料。

【請求項 7】 請求項 1 から 5 までのいずれかの複合誘電体材料を用いて構成され、かつ前記被覆金属粒子を樹脂中に $90 \sim 98 \text{wt}\%$ 混合してなる

ことを特徴とする圧粉成形粉末材料。

【請求項 8】請求項 1 から 5 までのいずれかの複合誘電体材料を用いて構成される

ことを特徴とする塗料。

【請求項 9】請求項 1 から 5 までのいずれかの複合誘電体材料を用いて構成される

ことを特徴とするプリプレグ。

【請求項 10】請求項 1 から 5 までのいずれかの複合誘電体材料中にガラスクロスを埋設して構成される

ことを特徴とするプリプレグ。

【請求項 11】請求項 9 または 10 のプリプレグが銅箔付きである
ことを特徴とするプリプレグ。

【請求項 12】請求項 1 から 10 までのいずれかの材料を用いて構成される
ことを特徴とする基板。

【請求項 13】請求項 12 の基板が銅箔付きである
ことを特徴とする基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

-【発明の属する技術分野】

本発明は、複合誘電体材料とこれを用いたコンデンサ、圧電素子、サーミスタ、バリスタ等の成形のための成形材料および圧粉成形粉末材料と、印刷ペーストやキャストニング材等の塗料と、プリプレグおよび基板に関する。

【0002】

【従来の技術】

高周波電子部品材料としてのモールド材（トランスファ成形やインジェクション成形等による成形材料）、キャストニング材（ポッティング等により注型成形のための液状材料）や印刷ペースト等の塗料、圧粉成形粉末材料（加圧して成形するための材料）、プリプレグや基板等に用いられる従来の材料として、図 6（A）に示すように、数百 nm ～ 数十 μ m の粒子径に調整した誘電体粒子 30 の粉末を樹脂 31 に分散した複合誘電体材料 32 が使用される。この複合誘電体材料

32を例えば積層基板に使用する場合は、図6(B)のように、ガラスクロス33に前記複合誘電体材料32を含浸塗工することで積層基板の中間加工品としてのプリプレグ34を作る。そしてこのプリプレグに銅箔を貼ることで積層板を製作し、プリント基板の製造工程を経て所望の導体パターンを形成している。この複合誘電体材料に使用する誘電体粉末は、粉末を焼成するか、あるいは焼結した誘電体を粉砕することで得られる。ここで使用する焼結誘電体の特性は、最終的にできあがった複合誘電体材料の特性と密接な関係があるため、誘電率および $\tan \delta$ 等を考慮して選択される。

【0003】

コンデンサ、圧電素子等の電子部品は、図6(C)に示すように、前記複合誘電体材料32の両面に外部電極35を固着して構成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

(従来の複合誘電体材料について)

従来の複合誘電体材料を使用して構成される図6(C)の電子部品の場合、外部電極35、35間には樹脂31中にこれと異なる材料である誘電体粒子30が分散して存在する。この場合の合成比誘電率は2種類の材料の体積比率で決定される。

【0005】

図7(A)は比誘電率(ϵ):9,000と比誘電率:90の誘電体粉末(分散材)を、それぞれエポキシ樹脂に含有率を変えて分散したときの合成比誘電率(ϵ)の実測値である。

【0006】

図7(A)から分かるように、比誘電率が9,000の粉末をエポキシ樹脂に60vol%分散したものの合成比誘電率は約40であり、比誘電率が約1/200に低下しており、比誘電率の高い誘電体材料を混合してもさほど高い比誘電率が得られない。ちなみに比誘電率が90の粉末をエポキシ樹脂に分散させたものでは、60vol%で合成比誘電率が約20であり、約1/5に低下している。また、比誘電率が9,000の粉末をエポキシ樹脂に40vol%分散したものの比誘電率

は約 15 であり、一方比誘電率が 90 の粉末をエポキシ樹脂に 40 vol% 分散したものの比誘電率は約 12 であって、両者間にそれほど大きな差はない。

【0007】

前記複合誘電体材料を溶剤で希釈してガラスクロスに含浸し、両面銅張り基板を作製して粉末の含有率と比誘電率との関係を調べた結果を図 7 (B) に示す。図 7 (B) から分かるように、ガラスクロスに複合誘電体材料を含浸させる場合、ガラスクロスがない場合よりも、複合誘電体材料の分散粉末の比誘電率の違いがでてこない。これは基板のなかに占めるガラスクロスの体積が無視できなくなり、体積比率で決定される合成比誘電率に、比誘電率が 7.0 のガラスクロスが影響を与えているためである。

【0008】

このように、従来の複合誘電体材料で高い比誘電率を得るには、比誘電率 9000 の粉末を 60 vol% 以上とする必要がある。しかし薄い基板を作成するには、銅箔との密着や層間の剥離を考慮すると、複合誘電体材料の含有率を 50 vol% 以下にしなければならないので、高価な誘電体粉末を混合しても、あまり誘電率の向上が達成できない。また、従来の誘電体粉末は、焼結誘電体の破碎により得ており、凹凸があり、かつ粒径が大きいために分散性が悪く、薄型のコンデンサ、圧電素子等の電子部品や基板の特性を安定させることが困難であるという問題点がある。

【0009】

本発明は、粒子の分散性が良好で、所望の特性が容易に得られ、電子部品等の薄型化が達成できる複合誘電体材料と、これを用いた成形材料、圧粉成形粉末材料と、印刷ペーストやキャスティング材等の塗料と、プリプレグや基板を提供することを目的とする。

【0010】

また、本発明は、誘電体の少ない添加量で高い比誘電率が得られ、材料費が廉価となる複合誘電体材料とこれを用いた成形材料、圧粉成形粉末材料と、印刷ペーストやキャスティング材等の塗料と、プリプレグや基板を提供することを目的とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 の複合誘電体材料は、平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、球形の金属粒子の表面の全部あるいは一部を、誘電体層により被覆し、該被覆粒子を 1 種以上樹脂中に分散してなることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

ここで、誘電体層とは、樹脂より高い誘電率を持つ物質でなる層を意味し、好ましくは比誘電率が 20 以上のものである。このように、金属粒子の表面の全部または一部を誘電体層で被覆した小径の球形の粒子は、例えば特公平 3 - 6 8 4 8 4 号公報に記載のような噴霧熱分解法により得ることができる。この噴霧熱分解法は、金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、その液滴を該金属塩の分解温度より高くかつ金属の融点より高い温度で空中で加熱することにより、金属粉末を作る方法である。この金属粉末の表面に誘電体層を形成する場合、例えばチタン酸バリウム層を形成する場合は、バリウム塩やチタニル塩等の化合物を前記ニッケル塩と共に溶解した溶液を噴霧加熱すると共に、これらの誘電体用塩の分解温度よりも高い温度で加熱する。これにより、実質的に単結晶の球形金属粒子の表面に誘電体層が形成される。

この場合、前記粒子が実質的に単結晶であるとする根拠は、透過型電子顕微鏡を使った電子回折結果の回折像からも結晶性が非常に高いことが確認されたことによる。

【 0 0 1 3 】

また、この粒子は、噴霧熱分解法により生成させる場合、粒径の下限は $0.05 \mu\text{m}$ 、上限は $20 \mu\text{m}$ 程度である。実質的には、平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であり、粒径が $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒子が 95 wt% を占めるような粒子の集合体となっている。

【 0 0 1 4 】

このような誘電体被覆金属粒子は、樹脂中に分散混合することにより、従来のように焼結誘電体を破碎して粉末にした片状あるいは凹凸のあるブロック状のものに比較して球形でありかつ小径であるため、樹脂中に分散性よく混合される。

また、この粒子を樹脂に分散させた場合、誘電体層が金属粒子に対して例えば 1 wt% の添加量のときは誘電率の向上に寄与することができないが、複合誘電体材料の絶縁抵抗や耐電圧を向上させることができる。誘電体層が金属粒子に対して例えば 1 wt% の添加量を越える場合は誘電率の向上に寄与する。

【 0 0 1 5 】

このような誘電体被覆金属粒子は、前記のような噴霧熱分解法で製造できるから、従来のような誘電体の焼結、粉碎等の多数の工程を経る場合に比較して廉価に提供可能となる。

なお、本発明において、複合誘電体材料は、樹脂中に誘電体被覆金属粒子の他に、酸化物誘電体粉末を 1 種以上さらに含ませたものであっても良い。

【 0 0 1 6 】

請求項 2 の複合誘電体材料は、請求項 1 の複合誘電体材料において、前記誘電体層の厚みが 0. 0 0 5 ~ 5 μ m であることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

誘電体層の厚みが 0. 0 0 5 μ m 以上であれば誘電率あるいは耐電圧の向上に寄与することができる。また、5 μ m を超えると、粒子の製造が困難となる。

なお、この場合の厚みとは、被覆の最大厚みを意味し、その被覆は必ずしも金属粒子の表面のすべてを覆っている必要はなく、金属粒子の表面の 5 0 % 程度をしめていればよい。

【 0 0 1 8 】

請求項 3 の複合誘電体材料は、前記被覆金属粒子を 3 0 ~ 9 8 wt% 樹脂中に混合してなるとを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

被覆金属粒子を 3 0 wt% 未満であると、基板、電子部品、シールド材などを構成した際にそれぞれ所望の特性を得ることが困難となり、一方、9 8 wt% を越えるといずれの場合も成形が困難となる。

【 0 0 2 0 】

請求項 4 の複合誘電体材料は、請求項 1 または 2 の複合誘電体材料において、前記金属粒子が、銀、金、白金、パラジウム、銅、ニッケル、鉄、アルミニウ

ム、モリブデン、タングステンのうちの一種以上のものからなることを特徴とする。また本発明においては、前記金属どうしの合金または他の金属との合金を用いることができる。

【 0 0 2 1 】

請求項 5 の複合誘電体材料は、請求項 1 から 3 までのいずれかの複合誘電体材料において、例えば、前記誘電体層が、チタンーバリウムーネオジウム系、チタンーバリウムースズ系、鉛ーカルシウム系、二酸化チタン系、チタン酸バリウム系、チタン酸鉛系、チタン酸ストロンチウム系、チタン酸カルシウム系、アルミナ系、チタン酸ビスマス系、チタン酸マグネシウム系、チタンーバリウムーストロンチウム系、チタンーバリウムー鉛系、チタンーバリウムージルコニウム系、 $\text{BaTiO}_3\text{-SiO}_2$ 系、 BaO-SiO_2 系、 CaWO_4 系、 Ba(Mg, Nb)O_3 系、 Ba(Mg, Ta)O_3 系、 Ba(Co, Mg, Nb)O_3 系、 Ba(Co, Mg, Ta)O_3 系のセラミックス等があげられる。

【 0 0 2 2 】

本発明の複合誘電体材料は、成形材料（請求項 6）、圧粉成形粉末材料（請求項 7）、塗料（請求項 8）、プリプレグ（請求項 9～11）、基板（請求項 12、13）として用いることができる。また、本発明の複合誘電体材料は、誘電体層に圧電材を用いることより、圧電材料として用いることができる。また、本発明の複合誘電体材料は、誘電体層の厚みや粒子の含有率を調整することにより、半導体材料として用いることができる。本発明の複合誘電体材料は、コンデンサ、表面弾性波素子、圧電素子、バリスタ、サーミスタ等の電子部品や、シールド材の材料として用いることができる。

【 0 0 2 3 】

本発明において、電子部品として本発明の複合誘電体材料を用いれば、粒子が球形であるために分散性がよく、また、前記噴霧熱分解法により小径の粒子が得られるから、薄型にしても特性の良好な電子部品が得られる。また、表面に目的に合致した誘電体層が形成されることにより、誘電体層が有効に働き、高価な誘電体の量を少なくすることができる。

【 0 0 2 4 】

また、コンデンサ材料として前記誘電体被覆金属粒子を用いれば、誘電体層の厚みや粒子の樹脂に対する含有率を変えることにより、種々の誘電率を得ることができる。また、使用する複合誘電体材料は粒子が小径でありかつ球形であるため分散性が良好であり、薄型に構成する場合であっても特性が安定する。

【 0 0 2 5 】

また、積層基板に前記複合誘電体材料を用いれば、積層基板内にコンデンサを形成することができ、また、誘電体層の厚みや粒子の樹脂に対する混合率を変えることにより、種々の誘電率の層を得ることができ、特性が異なる種々の受動素子を積層基板内に形成することができる。また、使用する複合誘電体材料は粒子が小径でありかつ球形であるため分散性が良好であり、薄型に構成する場合であっても特性が安定する。

【 0 0 2 6 】

また、シールド材として前記複合誘電体材料を用いれば、絶縁性を必要とするシールド製品の成形材として使用できるので、絶縁材を介することなく取付けができ、実装が容易である。

【 0 0 2 7 】

【発明の実施の形態】

図 1 (A) は本発明において用いる金属粒子を示す断面図である。1 は金属粒子であり、2 はその表面に形成された誘電体層である。この被覆金属粒子は噴霧熱分解法によって製造される。噴霧熱分解法とは、図 2 に示すような装置を使用して実施される。すなわち、外部に加熱装置 3 を有する炉心管 4 の上端に噴霧する溶液の導入管 5 につながる噴霧式ノズル 6 を配置する。該ノズル 6 の周囲には、キャリアガスの導入管 7 につながるガイド筒 8 が同心状に配置される。炉心管 4 の下端には、製造粒子の収容部 9 が設けられる。

【 0 0 2 8 】

この装置において、ノズル 6 から金属塩と、誘電体形成のための塩とを含む溶液を噴霧すると同時に、ガイド筒 8 から酸化性または還元性等目的に応じた特性のキャリアガスを流出させながら、炉心管 4 内において被覆金属粒子を形成する。

【 0 0 2 9 】

前記金属粒子の材料としては、銀、金、白金、パラジウム、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、モリブデン、タングステンのうちの一つ以上のものが使用される。また、これらの金属どうしの合金または他の金属との合金を用いることができる。

【 0 0 3 0 】

また、誘電体層 2 形成のための材料としては、チタン-バリウム-ネオジウム系、チタン-バリウム-錫系、チタン-バリウム-ストロンチウム系、チタン-バリウム-鉛系、チタン-バリウム-ジルコニウム系、鉛-カルシウム系、二酸化チタン系、チタン酸バリウム系、チタン酸鉛系、チタン酸ストロンチウム系、チタン酸カルシウム系、チタン酸ビスマス系、チタン酸マグネシウム系のセラミックスが挙げられる。さらに、 CaWO_4 系、 $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Co}, \text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Co}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系、 $\text{BaTiO}_3-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系のセラミックスやアルミナ等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

また、金属粒子 1 や誘電体層 2 形成のための塩の種類としては、硝酸塩、硫酸塩、オキシ硝酸塩、オキシ硫酸塩、塩化物、アンモニウム錯体、リン酸塩、カルボン酸塩、金属アルコラート、樹脂酸塩、ホウ酸、珪酸等の熱分解性化合物の 1 種または 2 種以上が使用される。

【 0 0 3 2 】

これらの塩等の化合物を、水や、アルコール、アセトン、エーテル等の有機溶剤あるいはこれらの混合液中に溶解する。加熱装置 3 により設定される加熱温度は、金属粒子 1 の溶融温度より高い温度に設定される。

【 0 0 3 3 】

図 1 (B) に示すように、前記噴霧熱分解法により製造した誘電体被覆金属粒子 1 を、ボールミル等を使用して樹脂 10 中に分散混合することにより、複合誘電体材料を得る。樹脂 10 としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂の双方が使用可能であり、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリイミ

ド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、メラミン樹脂、シアネートエステル系樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリビニルベンジルエーテル化合物樹脂、液晶ポリマー、フッ素系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂、アクリル樹脂のうちの少なくとも1種類以上のものが単独または混合して使用できる。

【0034】

本発明の複合誘電体材料は、図1(C)に示すように、前記誘電体被覆金属粒子を樹脂10に分散混合し、加熱して板状に形成した薄板状素材11の両面に電極12を固着してコンデンサを構成することができる。また、図1(D)に示すように、例えば、磁性体粒子を樹脂中に分散混合した磁性体層13の両面に、比較的低い誘電率の誘電体層14を重ね、さらにこれらの誘電体層14、14に比較的高い誘電率の誘電体層15、15を重ね、さらにこのようにして形成された板状素材の表裏面の少なくとも一方にグランドパターンや配線パターンからなる導体パターン16を形成した積層基板17として構成できる。これらの誘電体層14、15には内部導体(図示せず)を有し、磁性体層13またはその外側にはインダクタンス素子形成用導体(図示せず)が形成される。コンデンサの具体的構造については、内部電極を多層構造にしたり、複数のコンデンサを内蔵したり、インダクタを積層する等、種々に変更できる。積層基板の具体的構造も種々に変更できる。

【0035】

本発明において、前記誘電体被覆金属粒子は、各種電子部品用成型品を得るため、前記複合誘電体材料を粉末状または流動状の樹脂とすることでモールド材として用いることができる。また、複合誘電体材料に樹脂を混合し、加圧成形あるいは加熱加圧成形のための圧粉成形粉末材料として用いることができる。また、誘電体層2を被覆した金属粒子1を樹脂としてのバインダーと可塑剤とを添加して混合することにより印刷ペーストとして用いることができる。また、複合誘電体材料を溶剤に分散させて注型成形(ポットイング)用キャストイング材として

用いることができる。

さらに、複合誘電体材料中の樹脂をガラス成分に置き換えるかもしくは複合誘電体材料にガラス成分を添加して、成形および焼成にて粒子間を結合し、用途に応じた形状とすることが可能である。これにより、耐熱性と誘電率の向上ができる。

また、誘電体層 2 として圧電性セラミックを設けることにより、圧電材料として用いることができる。また、誘電体層 2 に比較的電気抵抗の低い材料を用いたり、誘電体層 2 の層厚みを薄くし、樹脂 1 0 の量を少なくすることにより、半導体材料として用いることができる。また、抵抗が電圧または温度に対して非直線性の材料を誘電体層 2 に用いることにより、バリスタやサーミスタの材料として用いることができる。

【 0 0 3 6 】

また、具体的には、図 3 (A) に示すように、層状に塗布する層状またはシート状あるいはケース、カバー等のシールド材 1 8 の材料として用いることができる。また、図 3 (B) に示すように、ガラスクロス 1 9 に前記複合誘電体材料 2 0 を塗布することにより、プリプレグ 2 1 (基板材料の 1 種) として用いることができ、これを 1 層または複数層積層し、硬化させて表面または内部に導体パターンを形成することにより、基板あるいはコンデンサを構成することができる。なお、プリプレグには、ガラスクロスを有しないものもあり、この場合も本発明の複合誘電体材料を用いることができる。

【 0 0 3 7 】

また、図 3 (C) に示すように、前記誘電体層 2 に圧電材料 (非鉛系材料を含む) を用い、これを成形した素体 2 2 の両面に互いに対向する電極 2 3 を設けて圧電素子 2 4 を構成することができる。また、素体 2 2 の表面にくし波電極を設けて表面弾性波素子として構成することができる。

【 0 0 3 8 】

また、前記誘電体層 2 に N T C または P T C 特性の半導体材料を用いて成形することにより、図 3 (D) に示すようなサーミスタ素体 2 5 を得、その両面に電極 2 6 を形成することにより、サーミスタ 2 7 を構成することができる。前記素

体 2 3 の材料、すなわち誘電体層 2 にバリスタ抵抗特性の材料を用いることにより、バリスタを得ることができる。いずれの場合も、分散性が良好で小径のものをを用いることができるので、分散性が良好で、薄型で良好な特性のものが得やすい。

【 0 0 3 9 】

【実施例】

硝酸ニッケル六水和物を Ni 濃度 50 g/l となるように水に溶解した。次にニッケルに対して BaTiO_3 がそれぞれ 1 wt\% 、 10 wt\% 、 20 wt\% 、 40 wt\% となるように、硝酸バリウムと硝酸チタニルを添加して原料溶液を作製した。この水溶液を図 2 に示した装置を用いて微細な液滴とし、弱還元性に調整したキャリアガスと共に 1500°C に加熱した炉心管 4 中に供給した。液滴は加熱分解され、ニッケルを内部金属として、表面に BaTiO_3 が析出した金属粒子を生成させた。生成された金属粒子は X 線回析によりニッケルおよび BaTiO_3 であることを確認した。また、粒度分布は $0.1 \sim 1.3 \mu\text{m}$ で、平均粒径は $0.6 \mu\text{m}$ であった。

【 0 0 4 0 】

このようにして作成した誘電体被覆ニッケル粒子を、エポキシ樹脂に、 30 vol\% 、 40 vol\% 、 50 vol\% になるようにそれぞれ配合し、溶剤と共にボールミルで混合分散を行った。この分散溶液をドクターブレード法にて厚さ 0.2 mm のシートにし、 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ にて 1 時間仮乾燥し、その後、このシートを複数枚重ね、かつ上下面に電解銅箔を重ね、 $2000 \sim 3000 \text{ kPa}$ の圧力、 180°C の温度で 30 分加熱することにより硬化圧着して厚みが 0.6 mm のシートとした。次にこのシートを、直径約 5 mm の円板となるように金型を用いて打ち抜いた。

【 0 0 4 1 】

また、比較例として、ニッケル粒子のみを噴霧熱分解法により作成してエポキシ樹脂に分散混合したもの、比誘電率 $\epsilon = 9000$ と 90 の誘電体粉末をそれぞれエポキシ樹脂に分散混合したもの、エポキシ樹脂だけのものについても同様のシート作成を行い、測定を行った。

【 0 0 4 2 】

図 4 は前述のように作成した円板の静電容量をインピーダンスマテリアルアナライザ（HP 社製 HP 4 9 2 1 A）により測定し、その静電容量から比誘電率を算出した結果である。図 4 から分かるように、ニッケル粉末または誘電体被覆ニッケル粉末を樹脂中に分散混合することにより、比誘電率が上昇することが判明した。

【 0 0 4 3 】

表 1 は図 4 で示したサンプル以外に、さらに 1 0 wt% ($\text{BaTiO}_3 \cdot \text{SiO}_2$) \cdot 9 0 wt% Ni（サンプル No. 1）と、1 wt% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 9 9 wt% Ni（サンプル No. 4）を加え、粒子のエポキシ樹脂に対する混合率を 4 0 vol%とした場合の合成比誘電率、絶縁抵抗および耐電圧を示す。

【 0 0 4 4 】

表 1 から分かるように、本発明における 1 0 wt% $\text{BaTiO}_3 \cdot$ 9 0 wt% Ni（サンプル No. 2）の場合、比誘電率 $\epsilon = 9 0 0 0$ を分散した誘電体粉末を用いた場合とほぼ同様の比誘電率が得られ、比誘電率 $\epsilon = 9 0$ の誘電体粉末を分散したときの複合材料よりも大きな比誘電率が得られる。金属粉末の表面にある誘電体の実質的な体積が、従来の誘電体粉末を分散したものに比べ、約 9 0 % 減っているにも関わらず、ほぼ同等の比誘電率を示すことから、内部に金属粒子による電極が形成され、かつそれらの静電容量が増加する配列に組み合わされていると予測できる。

【 0 0 4 5 】

さらに表 1 のサンプル No. 2、3 にあるように、金属粒子 1 の表面に析出する誘電体層 2 の厚みを、配合時の重量で変化させると、誘電体層の重量すなわち厚みが増えるに従って、比誘電率と耐電圧が増加していくのが分かる。

【 0 0 4 6 】

表 2 はニッケル粒子に対する誘電体 (BaTiO_3) の添加量を変えると共に、粉末含有率を変えて比誘電率、絶縁抵抗、耐電圧を測定した結果を示す。また、図 5 は表 2 の誘電率部分をグラフ化したものである。表 2、図 5 から分かるように、ニッケル粒子に対する誘電体の被覆量を増加させると、3 0 vol%における

粉末の誘電体含有率が 1 wt%、1 0 wt% の場合を除いて比誘電率が増加することが分かる。また、積層基板として使用することを考慮した場合の絶縁抵抗は、ニッケルに誘電体を被覆しない場合には、ニッケル粉末の樹脂に対する含有率が 5 0 vol% である場合は不十分な値である。

【 0 0 4 7 】

しかし誘電体を金属粒子に 1 wt% でも加えた場合では、誘電体被覆ニッケル粉末の樹脂に対する含有率が 5 0 vol% である場合でも十分実用に供しうる絶縁抵抗 ($1 0^{11} \Omega \cdot \text{cm}$) が得られている。また、積層基板として使用した場合に問題となる耐電圧は、誘電体の被覆量の増加と共に上昇しており、5 0 vol% を除いて顕著な傾向を示す。本発明において、粉末の含有率が 5 0 vol% であっても十分な比誘電率を得られ、高い絶縁性を得られ、耐電圧が得られる。

【 0 0 4 8 】

【表1】

サンプルNo	内部金属	誘電体層	合成比誘電率	絶縁抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	耐電圧 (V)
1	Ni	10%・(BaTiO ₃ +SiO ₂)	1.2	$>10^{12}$	2200
2	Ni	10%・BaTiO ₃	1.4	$>10^{12}$	1500
3	Ni	1%・BaTiO ₃	1.1	$>10^{12}$	1100
4	Ni	1%・Al ₂ O ₃	1.1	$>10^{12}$	1400
5	Ni	-	1.1	$>10^{12}$	500
参考1	-	エポキシ樹脂	4	$>10^{12}$	3200
参考2	-	$\epsilon s:9,000$	1.5	$>10^{12}$	-
参考3	-	$\epsilon s:90$	1.2	$>10^{12}$	-

【0049】

【表 2】

粉末形状	評価項目	粉末含有量(体積%)		
		30	40	50
N i	比誘電率	11	11	18
	絶縁抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>10^{12}$	$>10^{12}$	10^8
	耐電圧 (V/mm)	1100	500	0
1wt%・BaTiO ₃	比誘電率	11	11	18
	絶縁抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>10^{12}$	$>10^{12}$	10^{11}
	耐電圧 (V/mm)	1100	1100	150
10wt% BaTiO ₃	比誘電率	11	14	20
	絶縁抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>10^{12}$	$>10^{12}$	10^{11}
	耐電圧 (V/mm)	1800	1500	150
20wt% BaTiO ₃	比誘電率	11.5	16	22
	絶縁抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$
	耐電圧 (V/mm)	1800	1500	500
40wt% BaTiO ₃	比誘電率	12.5	18	25
	絶縁抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$
	耐電圧 (V/mm)	1800	1500	500

【0050】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、誘電体層被覆の金属粒子からなる粉末を樹脂に分散混合して複合誘電体材料を得たので、少ない誘電体量で高い比誘電率が得られ、材料費が廉価となる複合誘電体材料と、これを用いた前記各種材料

や基板を提供することができる。また、本発明の複合誘電体材料を用いれば、粒子が球形であり、かつ小径であるため、粒子の分散性がよく、静電容量、絶縁抵抗、耐電圧等の特性の安定した製品が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 (A) は本発明において用いる粒子の断面図、(B) は本発明による複合誘電体材料の一例を示す断面図、(C) は本発明によるコンデンサの一例を示す断面図、(D) は本発明による積層基板の一例を示す断面図である。

【図 2】 本発明において噴霧熱分解法による粒子生成に用いる装置の一例を示す構成図である。

【図 3】 (A) ～ (D) は本発明の複合誘電体材料により得られる各種製品を示す図である。

【図 4】 本発明による複合誘電体材料と比較例について、粒子の含有率と誘電率との関係を示すグラフである。

【図 5】 本発明による複合誘電体材料について、金属粒子と誘電体との比率と誘電率との関係を示すグラフである。

【図 6】 (A) は従来の複合誘電体材料を示す断面図、(B)、(C) はそれぞれその複合誘電体材料を用いたプリプレグ、コンデンサの断面図である。

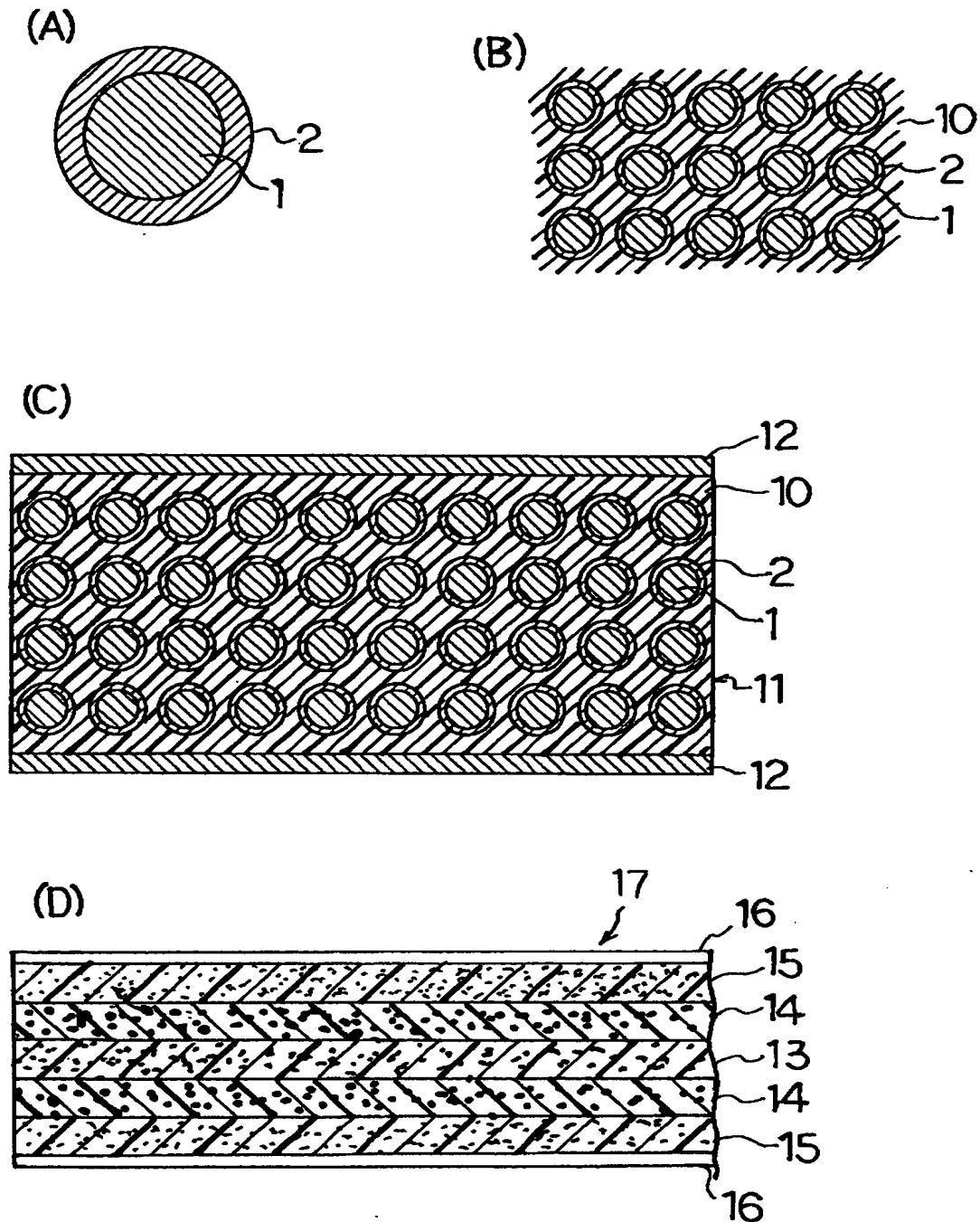
【図 7】 (A) は従来の複合誘電体材料における誘電体の含有率と誘電率との相関図、(B) はその複合誘電体材料をガラスクロスに塗布して構成されたプリプレグの誘電体含有率と誘電率との相関図である。

【符号の説明】

1 : 金属粒子、2 : 誘電体層、3 : 加熱装置、4 : 炉心管、5 : 溶液導入管、6 : 噴霧式ノズル、7 : キャリアガス導入管、8 : ガイド筒、9 : 製造粒子の収容部、10 : 樹脂、11 : 薄板状素材、12 : 電極、13 : 磁性体層、14 : 低誘電率の誘電体層、15 : 高誘電率の誘電体層、16 : 導体パターン、17 : 積層基板、18 : シールド材、19 : ガラスクロス、20 : 複合誘電体材料、21 : プリプレグ、22 : 圧電素子素体、23 : 電極、24 : 圧電素子、25 : サーミスタ素体、26 : 電極、27 : サーミスタ

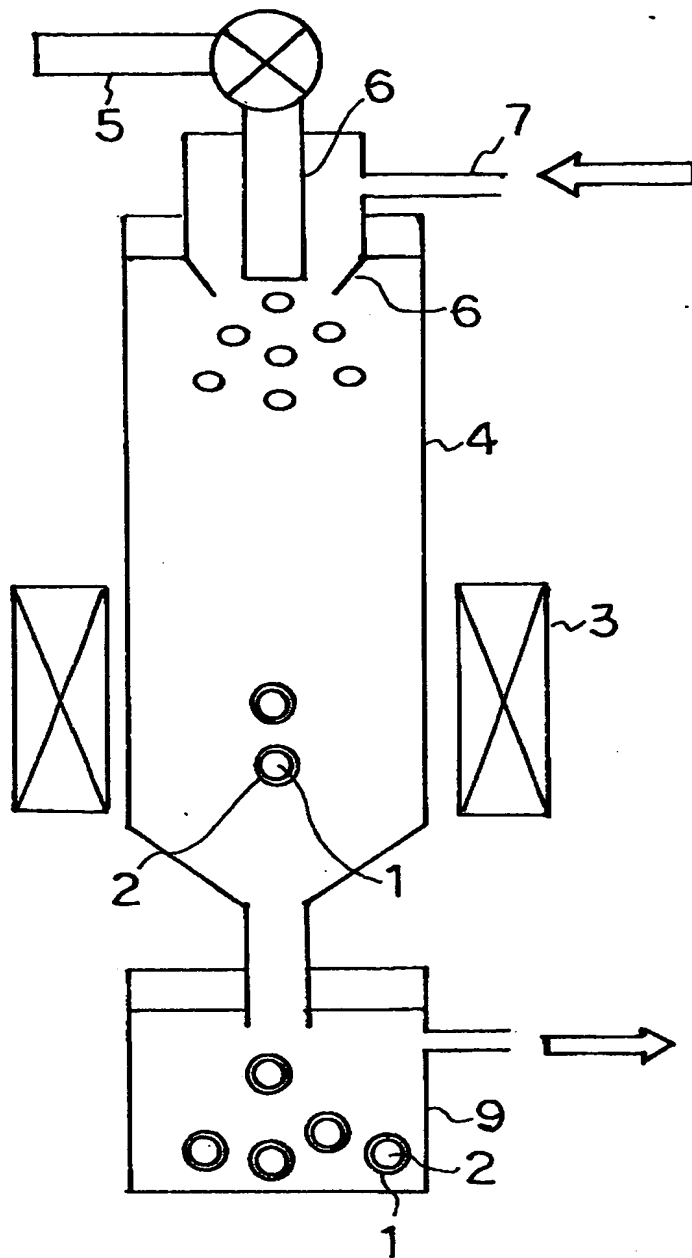
【書類名】 図面

【図 1】



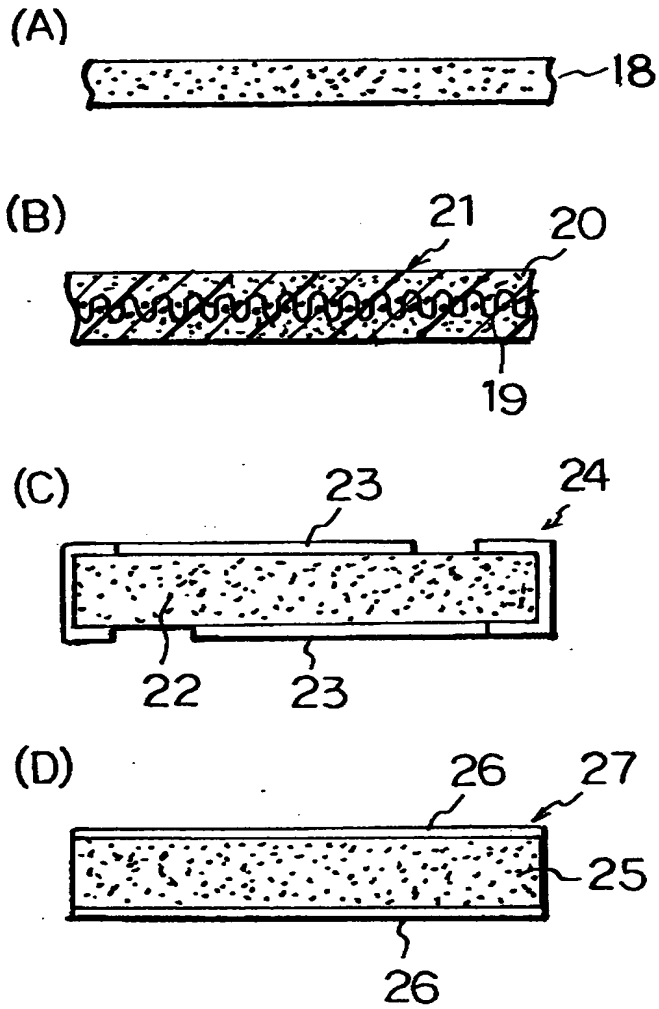
1 : 金属粒子、2 : 誘電体層、10 : 樹脂、11 : 薄板状素材
 12 : 電極、13 : 磁性体層、14 : 低誘電率の誘電体層
 15 : 高誘電率の誘電体層、16 : 導体パターン、17 : 積層基板

【図2】



- 1: 金属粒子、2: 誘電体層、3: 加熱装置、4: 炉心管
 5: 溶液導入管、6: 噴霧式ノズル、7: キャリアガス導入管
 8: ガイド筒、9: 製造粒子の収容部

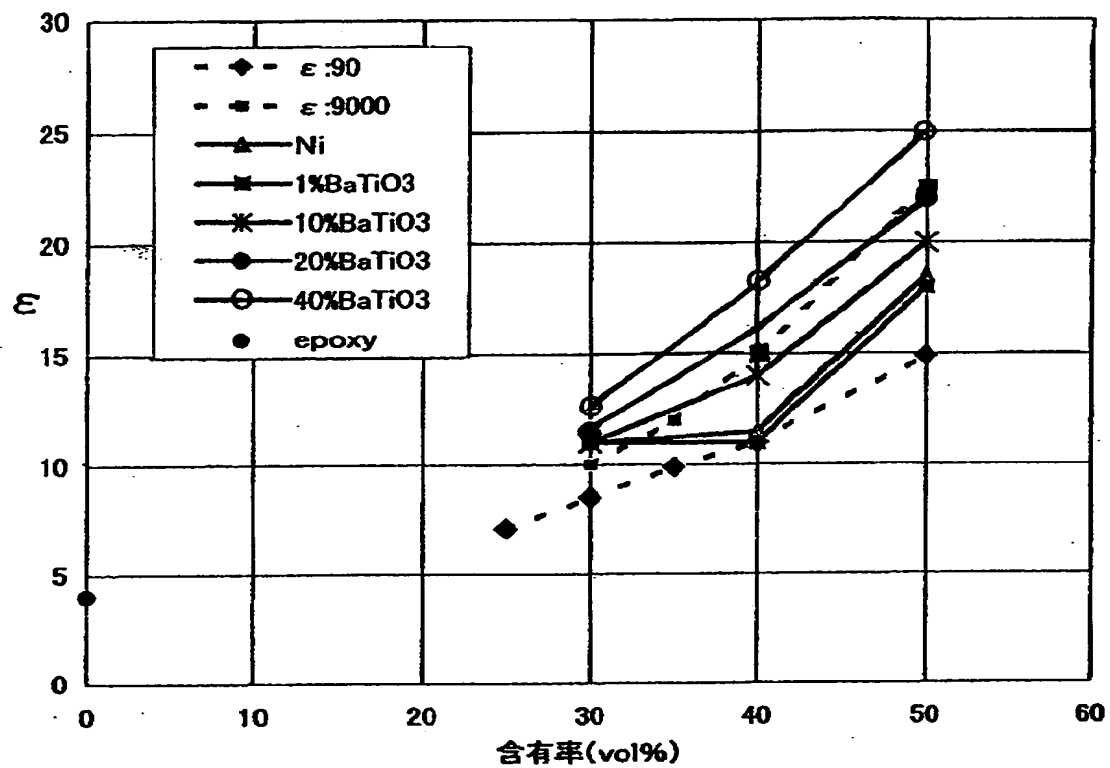
【図 3】



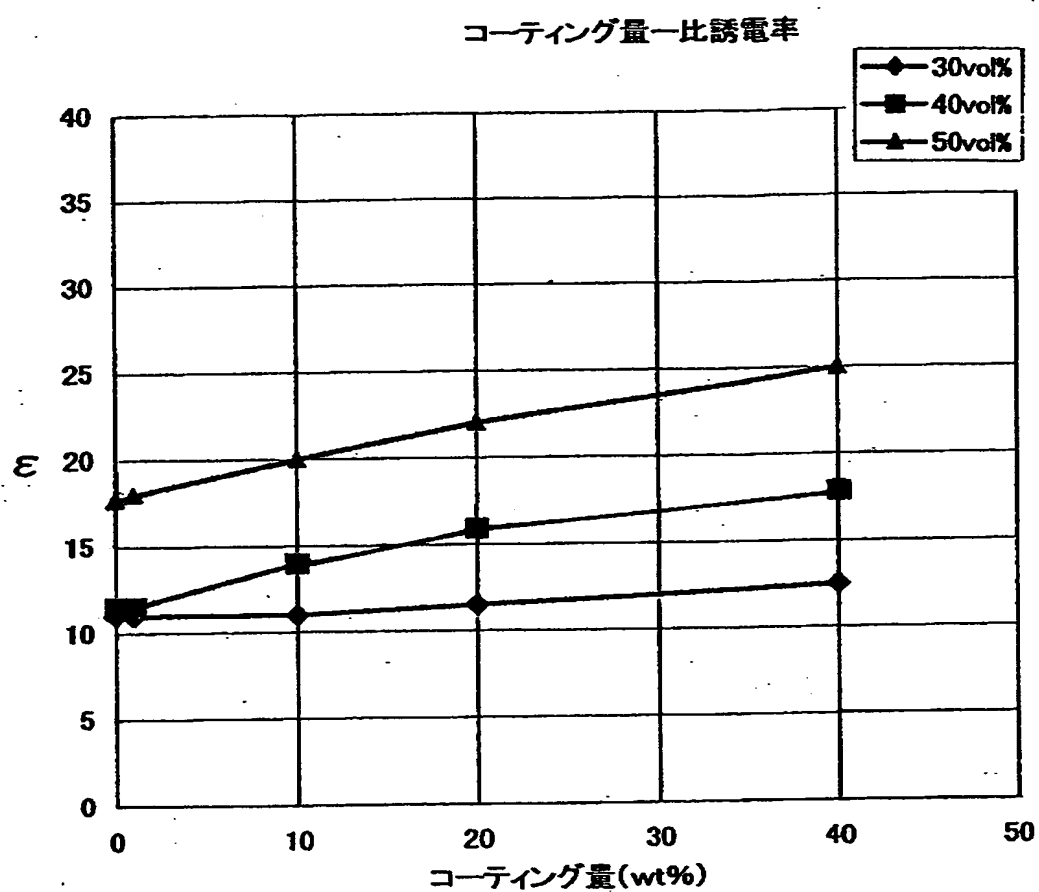
18 : シールド材、19 : ガラスクロス、20 : 複合誘電体材料
 21 : プリプレグ、22 : 圧電素子素体、23 : 電極
 24 : 圧電素子、25 : サーミスタ素体、26 : 電極
 27 : サーミスタ

【図4】

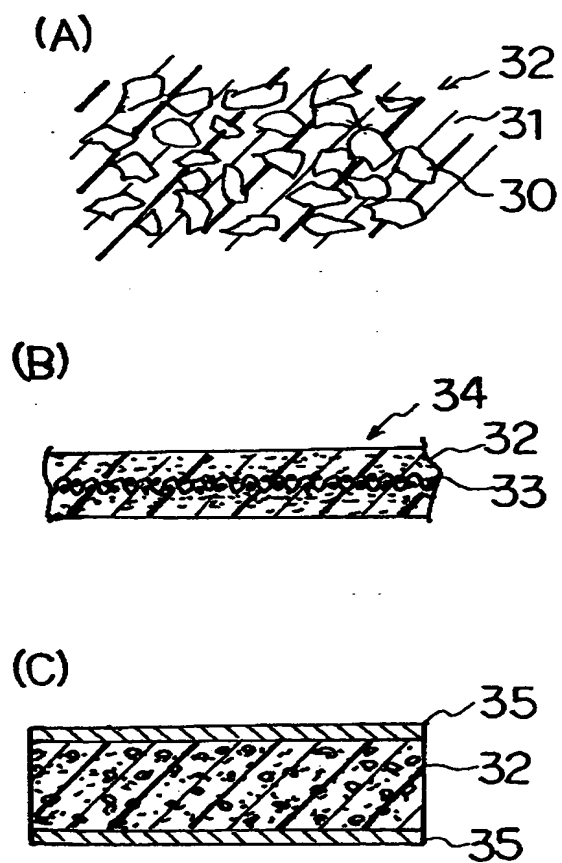
比誘電率



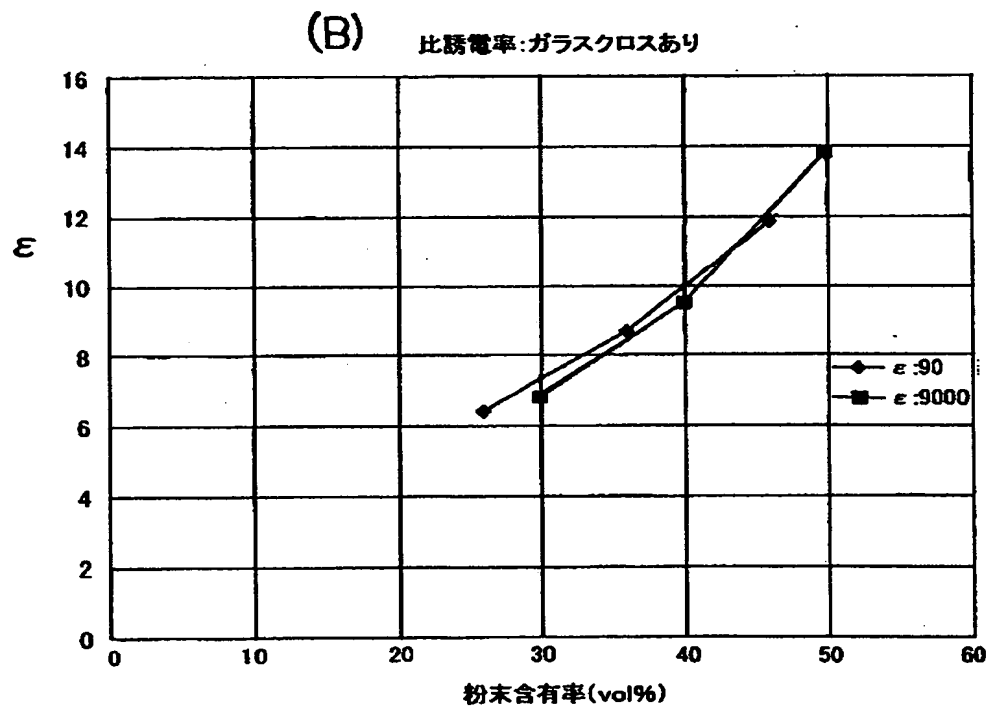
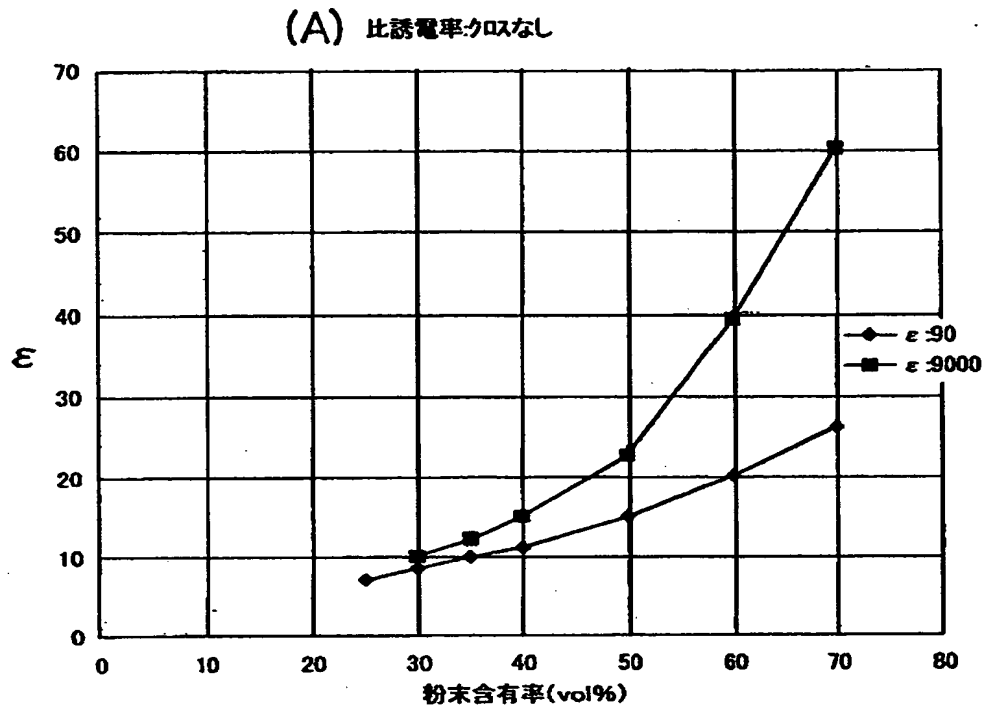
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粒子の分散性が良好で、所望の特性が容易に得られ、電子部品等の薄型化が達成できる複合誘電体材料と、これを用いた成形材料、圧粉成形粉末材料、塗料、プリプレグおよび基板を提供する。

【解決手段】 複合誘電体材料は、平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、球形の金属粒子 1 の表面の全部または一部を、誘電体層 2 により被覆し、該被覆粒子を樹脂 10 中に分散してなる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-128283	
受付番号	50000538324	
書類名	特許願	
担当官	第七担当上席	0096
作成日	平成12年 4月28日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 4月27日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名	ティーディーケー株式会社